

电子型掺杂高温超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 飞秒时间分辨动力学研究*

曹 宁 龙拥兵 张治国 高丽娟 袁 洁
赵伯儒 赵士平 杨乾生 赵继民 傅盘铭

(中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

(2007 年 7 月 17 日收到 2007 年 9 月 14 日收到修改稿)

利用飞秒时间分辨光抽运探测技术研究了电子型掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO) 高温超导材料的准粒子超快动力学过程. 得到低温 ($T < 0.7T_c$) 转变温度附近 ($0.7T_c \leq T \leq T_c$) 和高温 ($T > T_c$) 三个温区内的动力学行为. 研究发现, 低温时准粒子寿命随温度上升而下降, 接近转变温度时出现反常的上升. 正常态准粒子寿命受能隙影响明显大于金属中电声子的弛豫时间. 还发现电子型掺杂 LCCO 光感生反射率变化 $\Delta R/R$ 动力学曲线存在皮秒量级的上升过程, 它反映 Cooper 对被打散的时间较长, 上升时间随温度增加而变短. 采用 Rothwarf 和 Taylor 提出的理论模型对实验结果进行了分析.

关键词: 电子型掺杂高温超导体, 飞秒时间分辨, 准粒子, 声子瓶颈

PACC: 7847, 7410, 7430M

1. 引 言

近年来, 已有大量应用飞秒时间分辨光抽运探测技术对关联电子体系进行的研究, 包括高温超导材料^[1-9]、重费米子材料^[10, 11]、电荷密度波材料^[12-14]以及其他材料^[15, 16]. 在抽运光作用下, 随着抽运光和探测光之间延迟时间的改变, 此技术可以测量样品反射或透射的探测光光强随时间的变化, 进而研究准粒子的非平衡动力学过程. 对于高温超导材料, 非平衡态准粒子的弛豫过程受能隙、赝能隙以及电子态配对等因素的影响, 所以该技术可用于研究非平衡态准粒子寿命以及能隙大小随温度的变化. Serge 等^[5]指出, 光感生反射率的变化反映的是准粒子的热平衡过程, 因此非弹性散射决定了弛豫时间. 然而, 大部分实验结果采用 Rothwarf-Taylor (R-T) 模型进行理论分析^[6, 7, 17], 指出光感生反射率的变化反映的是非平衡态准粒子重新合成 Cooper 对的过程, 准粒子热平衡过程 (10—100 fs) 远快于若干皮秒的超导态恢复过程, 所以可忽略该过程对实验结果的影响. 文献^[6, 7, 17]还指出, 准粒子弛豫过程中存在

声子瓶颈效应, 因此高频声子 ($\hbar\omega > 2\Delta$, Δ 为超导能隙) 在整个超导态的恢复过程中起着决定性作用.

目前, 对高温超导材料的非平衡态动力学研究主要集中在空穴型掺杂铜氧化物. 然而, 电子型掺杂高温超导材料在内部结构、电子态配对、能隙以及赝能隙等诸多方面与空穴型掺杂材料存在明显不同^[18-23], 普遍认为空穴型掺杂是 d 波对称结构^[24], 赝能隙几乎存在于整个掺杂范围内^[25], 而电子型掺杂在赝能隙和对称性等方面仍有争议. 另外, 电子型掺杂超导体超导相掺杂范围较小、转变温度较低, 存在电子和空穴两类载流子. 所有这些特性使该类超导体成为目前研究的热点, 而对相关的非平衡态动力学研究却很少. 在电子型掺杂超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($L = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{La}$ 等) 体系中, $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO) 比较特殊, 因为 La^{3+} 是唯一一大于 Ce^{4+} 的粒子. 文献^[9]报道了最佳掺杂 LCCO 非平衡动力学研究的初步结果. 本文将对电子型掺杂超导体 LCCO 的准粒子弛豫动力学进行更深入的研究. 研究发现低温下准粒子弛豫时间随温度上升而下降, 接近转变温度时出现反常的上升, 正常态准粒子弛豫时间明显大于金属中电声子的弛豫时间. 还发现电子型

* 国家自然科学基金(批准号: 10574155)资助的课题.

掺杂高温超导材料 LCCO 光感生反射率变化动力学曲线存在皮秒量级的上升过程,它反映的是 Cooper 对被打破的过程较长.发现电子型掺杂和空穴型掺杂高温超导材料准粒子弛豫动力学并没有本质的不同.采用 R-T 理论模型对实验结果进行了分析.

2. 实 验

LCCO 的晶体结构为 T' 相,该材料的超导相为热力学亚稳相,很难制备单晶材料,因此我们采用薄膜样品.样品采用磁控溅射法在 $\text{SrTiO}_3(100)$ 基片上制备完成.薄膜厚度为 150—200 nm,最佳掺杂通过使用 La, Ce, Cu 之比为 1.89:0.11:1.0 的靶生长完成.其转变温度 T_c 约为 26 K. X 射线衍射实验发现,薄膜具有很好的 c 轴取向.更详细的样品制备情况请参看文献 [26].

实验采用标准的光抽运探测实验设备.锁模掺钛蓝宝石激光器产生重复频率为 82 MHz、脉冲宽度为 100 fs 的光脉冲,其中心波长为 790 nm (光子能量 $h\nu \approx 1.57$ eV).激光光束经分束片后分成两束,一束作为抽运光,经机械斩波器将其频率调制为 1 kHz,另一束作为探测光,两束光经透镜重合聚焦在样品表面.为了避免抽运光对信号产生干扰,两束光的偏振方向相互垂直,且都垂直于样品的 c 轴.抽运光聚焦光斑直径约为 100 μm ,探测光稍小.抽运光功率为 8 mW,与探测光功率比为 6:1.用四点探测方法得到实验中由于激光加热造成的样品局部升温约为 3 K.被样品反射的探测光经光电探测器接收后变成电信号进入 EG&G 7265 型锁相放大器.样品放置在液氦恒温器中,实验温度为 4—300 K 连续可调.

3. 结果及分析

图 1 为不同温度下光感生反射率变化 $\Delta R/R$ 与抽运光探测光之间延迟时间的关系.在对数坐标下(见图 1 内插图)可以看出,温度高于 40 K 的动力学曲线可以用单指数衰减函数得到很好拟合,而温度低于 40 K 时,除皮秒弛豫过程外还出现一个纳秒的慢弛豫过程.提取皮秒过程的弛豫时间 τ ,得到 τ 随温度的变化关系(图 2).对于超导态,随着温度增加 τ 首先下降,当温度接近 $0.7T_c$ 时达到最小,随着温度的继续增加 τ 开始上升并在 T_c 附近达到最大.对

于正常态,准粒子弛豫时间 τ 明显长于金属中电声子的弛豫时间,在所研究的温度范围内,随着温度的增加 τ 逐渐减小.

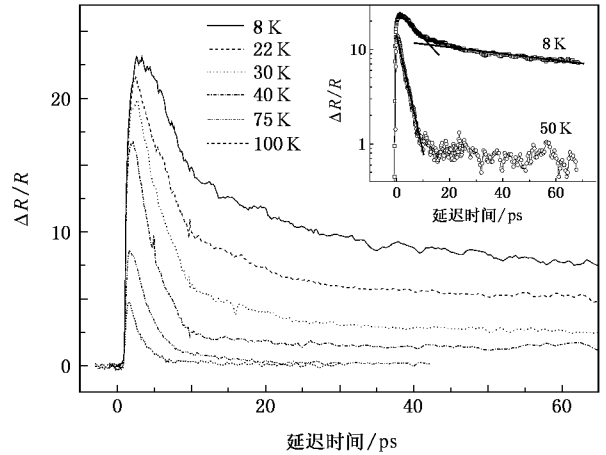


图 1 不同温度下光感生反射率变化 $\Delta R/R$ 与抽运光探测光之间延迟时间的关系.内插图是对数坐标下温度分别为 8 和 50 K 时的结果,其中实线为拟合曲线.

下面采用 R-T 理论模型对实验结果进行分析.目前,普遍认为大部分传统超导体以及高温超导铜氧化物的非平衡态准粒子动力学弛豫过程中存在声子瓶颈效应.激光脉冲照射于样品,系统吸收光子能量后超导 Cooper 对被打破,形成携带较高能量的准粒子和高频声子.高能准粒子通过电子之间以及电子与声子之间的相互作用,很快在能隙上边缘形成准粒子的准平衡态分布.重新恢复超导态要求准粒子越过超导能隙重新复合成 Cooper 对,该过程将释放出一个高频声子.高频声子一方面继续打破 Cooper 对,另一方面非简谐衰减为低频声子,或者将能量弛豫到材料的基片.所以,整个准粒子的动态弛豫过程由高频声子的弛豫所决定.

准粒子以及高频声子的弛豫过程用 R-T 方程描述如下^[27]:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \eta N - Rn^2, \\ \frac{dN}{dt} &= -\frac{\eta N}{2} + \frac{Rn^2}{2} - \gamma(N - N_T), \end{aligned} \quad (1)$$

式中 n 和 N 分别表示准粒子和高频声子的密度, η 表示高频声子打破 Cooper 对的概率, R 表示准粒子重新复合成 Cooper 对的概率, γ 表示高频声子的弛豫速率,它决定于高频声子非简谐衰减为低频声子和弛豫到基片两个过程中较快的一个.当 $\gamma \ll \eta$ 或 $\gamma \gg \eta$ 时,R-T 方程分别对应于强声子瓶颈和弱声子

瓶颈条件^[17].前者表示大部分高频声子继续打散 Cooper 对进而与准粒子形成准平衡态,后者表示大部分高频声子不参与打散 Cooper 对,而是通过非简谐衰减或逃逸到基片而快速衰减.热平衡下的准粒子和高频声子密度分别为 n_T 和 N_T ,它们满足

$$\eta N_T = R n_T^2.$$

由方程(1)得到

$$2 \frac{dN}{dt} + \frac{dn}{dt} = -2\gamma(N - N_T). \quad (2)$$

激光脉冲产生的准粒子和高频声子在能隙上边缘形成准平衡态分布的过程远快于准粒子重新复合过程,可做如下近似:

$$\begin{aligned} \eta N &\approx R n^2, \\ \eta \frac{dN(t)}{dt} &\approx 2Rn(t) \frac{dn(t)}{dt}. \end{aligned}$$

由方程(2)得到

$$\left[\frac{\eta}{R} + 4n(t) \right] \frac{dn(t)}{dt} = -2\gamma[n(t) - n_T]. \quad (3)$$

积分求解(3)式,可得到

$$\begin{aligned} -t\gamma &= \left(1 + \frac{\eta}{4Rn_T} \right) \ln \left[\frac{n - n_T}{n_s - n_T} \right] \\ &+ \left(1 - \frac{\eta}{4Rn_T} \right) \ln \left[\frac{n + n_T}{n_s + n_T} \right], \quad (4) \end{aligned}$$

式中 n_s 为准粒子和高频声子刚达到准平衡态并开始弛豫时的准粒子密度.

考虑低温情况,此时热平衡态下的准粒子密度很小,满足

$$\frac{\eta}{4R} \gg n_T,$$

由方程(4)得到

$$n(t) = n_T + \frac{2n_T(n_s - n_T) \exp\left(-4Rn_T t \frac{\gamma}{\eta}\right)}{(n_s + n_T) - (n_s - n_T) \exp\left(-4Rn_T t \frac{\gamma}{\eta}\right)}. \quad (5)$$

在强声子瓶颈下($\gamma \ll \eta$),考虑初始弛豫动力学过程,定义初始弛豫速率为^[28]

$$\tau^{-1} = \lim_{t \rightarrow 0} \left| \frac{dn(t)}{dt} \right|_{n_s - n_T},$$

由方程(5)得到

$$\tau^{-1} = \frac{2R\gamma(n_s + n_T)}{\eta}. \quad (6)$$

在抽运光功率一定的情况下,一般认为 R , γ 和 η 是与温度无关的常数.方程(6)可改写为

$$\tau^{-1}(T) = C[(n_s - n_T) + 2n_T],$$

其中 C 为拟合常数.已知信号振幅 $A \propto n_s - n_T$,当温度在 $0.7T_c$ 以下,实验得到的信号振幅可近似认为不受温度影响.已知

$$n_T(T) \propto \sqrt{\Delta(T)T} \exp(-\Delta(T)/T),$$

因此当 $T < 0.7T_c$ 时,得到

$$\tau^{-1}(T) = C[D + E \sqrt{\Delta(T)T} \exp(-\Delta(T)/T)], \quad (7)$$

式中 D 和 E 为拟合常数.在转变温度附近超导能隙趋于闭合,此时 γ 受温度影响较大.根据文献[3],弛豫时间可以表示为

$$\tau \propto \frac{1}{\Delta(T)}.$$

图2为准粒子弛豫时间与温度的关系,实线和虚线分别是低温下和 T_c 附近的拟合结果.得到 $2\Delta(0)/T_c = 1.5$, C , D 和 E 分别为 1, 0.14 和 0.02.拟合得到能隙值较小,这是因为拟合中我们采用 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理论能隙 $\Delta(T)$,而实际的高温超导能隙可能不完全符合 BCS 理论.另外,实际的 R , γ 和 η 值会受温度一定的影响.低温下激光照射样品会造成样品的局部加热,而实验不能准确测量样品表面实际温度,这些原因都会造成拟合结果存在偏差.

研究发现,温度高于 T_c 时, τ 明显大于金属中电声子的弛豫时间.这是因为存在与温度无关的赝能隙 Δ_p , 赝能隙对弛豫过程的影响仍采用 R-T 模型进行分析.对于与温度无关的赝能隙,热平衡时准粒子密度

$$n_T(T) \propto T \exp\left(-\frac{\Delta_p}{k_B T}\right),$$

信号振幅^[3]

$$A \propto \frac{1}{\Delta_p \left(1 + D \exp\left(-\frac{\Delta_p}{k_B T}\right) \right)},$$

由方程(7)得到弛豫速率

$$\begin{aligned} \tau^{-1}(T) &= \frac{C}{\Delta_p \left(1 + D \exp\left(-\frac{\Delta_p}{k_B T}\right) \right)} \\ &+ E T \exp\left(-\frac{\Delta_p}{k_B T}\right). \quad (8) \end{aligned}$$

图2中的点线为高温区的拟合结果,得到 $\Delta_p/(k_B T_c) = 1.3$, C , D 和 E 分别为 0.41, 0.14 和 0.0075.

分析电子型掺杂 LCCO 光感生反射率变化 $\Delta R/R$ 的上升动力学过程,它反映了 Cooper 对被打破

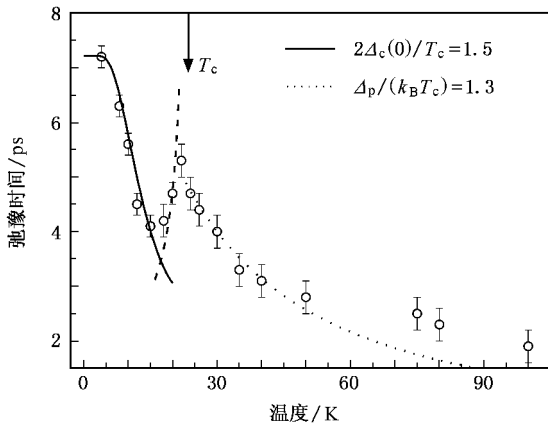


图2 准粒子弛豫时间与温度的关系 实线、虚线和点线分别是低温、转变温度附近和高温三个不同温区的拟合结果

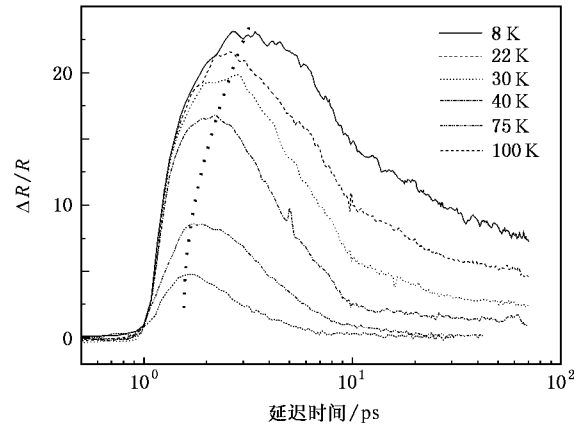


图3 不同温度下光感生反射率变化 $\Delta R/R$ 与抽运光探测光延迟时间的关系 点线显示信号上升时间随着温度的上升而下降

形成准粒子的过程.图3显示时间分辨光谱曲线存在皮秒量级的上升时间,该上升时间明显长于其他高温超导材料,如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [3,5], $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ [4] 和 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ [2] 等.理论上,当超导能隙 $\Delta(0)$ 小于高频声子的截止频率 Ω ,而且电子声子相互作用较强时,激光能量进入系统后大部分进入声子体系,从而产生较多的高频声子.高频声子再通过打散 Cooper 对产生准粒子,从而使信号出现较长的上升沿.在我们所研究的温度范围内,发现上升时间随温度上升而下降.相似的 Cooper 对打散动力学在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) [7] 和 MgB_2 [6] 中也被发现.相比于高频声子的截止频率 Ω (约为 0.1 eV),LSCO 的超导能隙 ($\Delta \leq 15$ meV) 和 MgB_2 的超导能隙 ($\Delta \approx 5$ meV) 较小.电子型掺杂 LCCO 的能隙更小,约为 4.3 meV,导致其具有较低的转变温度.由此可知,能隙和转变温度明显影响准粒子的形成过程.

4. 结 论

本文用飞秒时间分辨光抽运探测技术系统研究了电子型掺杂 LCCO 高温超导材料的准粒子弛豫动力学过程.低温时,随温度上升准粒子弛豫时间下降,而接近转变温度时出现反常的上升,这是超导能隙在转变温度附近趋于闭合的结果.正常态准粒子弛豫过程受能隙影响,弛豫时间明显大于金属中电声子的弛豫时间.发现电子型掺杂高温超导材料中光感生反射率变化 $\Delta R/R$ 存在皮秒量级的上升动力学过程,即 Cooper 对被打散的时间较长,随温度的上升该上升时间变短.理论上,采用 R-T 模型对实验结果进行了分析,准粒子弛豫过程受声子瓶颈效应的影响,电子型掺杂和空穴型掺杂高温超导材料准粒子弛豫动力学结果并没有本质的不同,认为该模型对不同掺杂类型的高温超导材料具有普适性.

- [1] Han S G, Vardeny Z V, Wong K S, Symko O G 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2708
- [2] Gay P, Smith D C, Stevens C J, Chen C, Yang G, Abell S J, Wang D Z, Wang J H, Ren Z F, Ryan J F 1999 *J. Low Temp. Phys.* **117** 1025
- [3] Kabanov V V, Demsar J, Podobnik B, Mihailovic D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1497
- [4] Demsar J, Hudej R, Karpinski J, Kabanov V V, Mihailovic D 2001 *Phys. Rev. B* **63** 054519
- [5] Serge G P, Gedik N, Orenstein J, Bonn D A, Liang R X, Hardy W N 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 137001

- [6] Demsar J, Averitt R D, Taylor A J, Kabanov V V, Kang W N, Kim H J, Choi E M, Lee S I 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 267002
- [7] Kusar P, Demsar J, Mihailovic D, Sugai S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014544
- [8] Luo C W, Shih P T, Chen Y J, Chen M H, Wu K H, Juang J Y, Lin J Y, Uen T M, Gou Y S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 092506
- [9] Long Y B, Zhao L, Zhao B R, Qiu X G, Zhang C Y, Fu P M, Wang L, Zhang Z G, Zhao S P, Yang Q S, Wang G P 2006 *Physica C* **436** 59
- [10] Demsar J, Averitt R D, Ahn K H, Graf M J, Trugman S A, Kabanov V V, Sarrao J L, Taylor A J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91**

- 027401
- [11] Demsar J , Thorsmølle V K , Sarrao J L , Taylor A J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 037401
- [12] Demsar J , Biljaković K , Mihailović D 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 800
- [13] Shimatake K , Toda Y , Tanda S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 115120
- [14] Ren Y H , Liipke G , Xu Z A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2169
- [15] Li Z , Zhang J S , Yang J , Gong Q H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3630 (in Chinese) [李 智、张家森、杨 景、龚旗煌 2007 物理学报 **56** 3630]
- [16] Wu Y , Jiao Z X , Lai T S , Lei L , Lin W Z , Wen J H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2961 (in Chinese) [吴 羽、焦中兴、赖天树、雷亮、林位株、文锦辉 2006 物理学报 **55** 2961]
- [17] Kabanov V V , Demsar J , Mihailović D 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 147002
- [18] Luo H G , Xiang T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 027001
- [19] Motoyama E M , Yu G , Vishik I M , Vajk O P , Mang P K , Greven M 2007 *Nature* **445** 186
- [20] Jin K , Zhu B Y , Yuan J , Wu H , Zhao L , Wu B X , Han Y , Xu B , Cao L X , Qiu X G , Zhao B R 2007 *Phys. Rev. B* **75** 214501
- [21] Biswas A , Fournier P , Qazilbash M M , Smolyaninova V N , Balci H , Greene R L 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 207004
- [22] Alff L , Krockenberger Y , Welter B , Schonecke M , Gross R , Manske D , Naito M 2003 *Nature* **422** 698
- [23] Onose Y , Taguchi Y , Ishizaka K , Tokura Y 2004 *Phys. Rev. B* **69** 024504
- [24] Tsuei C C , Kirtley J R 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 969
- [25] Timusk T , Statt B 1999 *Rep. Prog. Phys.* **62** 61
- [26] Zhao L , Wu H , Yang H , Zhang F C , Qiu X G , Zhao B R 2004 *Supercond. Sci. Technol.* **17** 1361
- [27] Rothwarf A , Taylor B N 1967 *Phys. Rev. Lett.* **19** 27
- [28] Gedik N , Blake P , Spitzer R C , Orenstein J , Liang R X , Bonn D A , Hardy W N 2004 *Phys. Rev. B* **70** 014504

Femtosecond time-resolved dynamics in electron-doped high- T_c superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ *

Cao Ning Long Yong-Bing Zhang Zhi-Guo Gao Li-Juan Yuan Jie Zhao Bo-Ru
Zhao Shi-Ping Yang Qian-Sheng Zhao Ji-Min Fu Pan-Ming

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics ,
Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 17 July 2007 ; revised manuscript received 14 September 2007)

Abstract

The quasiparticle dynamics in the electron-doped high- T_c superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO) was investigated by ultrafast time-resolved optical pump-probe technique. We present results in three temperature regions: namely the low temperature ($T < 0.7T_c$) region, that around T_c ($0.7T_c \leq T \leq T_c$) and the high temperature ($T > T_c$) region. In general, there was a slowdown of the relaxation as the temperature decreases. However, the quasiparticle lifetime was found to exhibit a quasi-divergence as the temperature approached T_c from below. The relaxation time in normal state was much longer than what was expected for metallic relaxation, indicating the presence of a T -independent pseudogap. We have also observed picosecond rise component of photoinduced change in reflectivity $\Delta R/R$ in the electron-doped LCCO, which is attributed to the Cooper pair-breaking dynamics. The rise time became shorter as the temperature increased. The experimental results are analyzed by Rothwarf-Taylor model.

Keywords : electron-doped high- T_c superconductor , femtosecond time-resolved , quasiparticle , phonon bottleneck

PACC : 7847 , 7410 , 7430M